

Sőre Ferenc–Tihanyi Péter–Vámos István

Laboratóriumi gyakorlatok

Műszeres analitikai és környezetvédelmi mérések

Tankönyv

Tartalomjegyzék

3. Spektrofotometriás mérések	36
3.1. Az UV-VIS spektrofotometria	36
3.1.1. Az abszorpciós spektrum	36
3.1.2. Az UV-VIS spektrofotométerek felépítése	38
3.2. A lángfotometria	39
3.2.1. Az anyagok gerjeszthetősége a lángban	40
3.2.2. A módszer mérési elve és érzékenysége	41
3.2.3. A lángfotométerek felépítése	42
3.3. Az atomabszorpciós mérési módszer	44
3.3.1. Az atomizálás folyamata a lángban és a grafitkályhában	45
3.3.2. Az atomabszorpciós készülék felépítése	45
3.3.3. Az atomabszorpciós mérés kiértékelése, érzékenysége	47
3.4. Az infravörös spektroszkópia	48
3.4.1. Vegyértékrezgések és deformációs rezgések	49
3.4.2. Az infravörös spektrum értékelési szempontjai	50
3.4.3. Az IR és FTIR készülékek felépítése	52

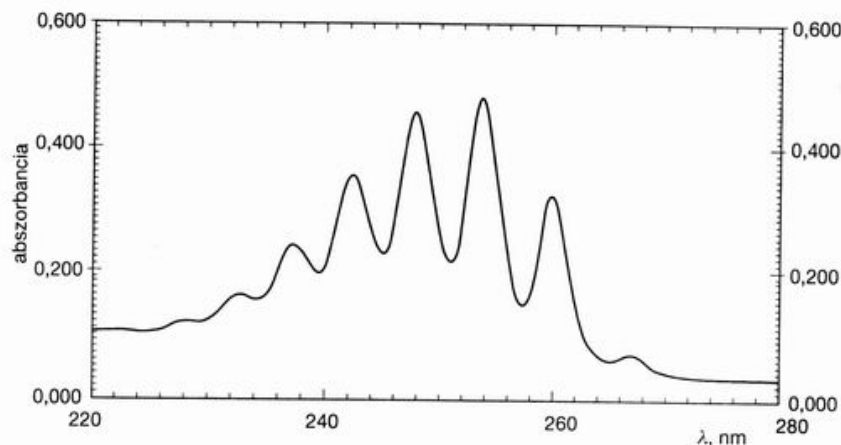
3. Spektrofotometriás mérések

3.1. Az UV-VIS spektrofotometria

A fotometriával szemben a spektrofotometriával a teljes látható és ultraibolya tartományban vizsgálhatjuk az anyagok fényelnyelő képességét. A spektrum felhasználható az anyagok minőségi vizsgálatára, azonosítására, de mennyiségi meghatározásokhoz is.

3.1.1. Az abszorpciós spektrum

Mint azt az előző fejezetekben olvashattuk, az ultraibolya és látható fény a molekulák elektronpályáinak gerjesztése közben nyelődik el. A tiszta anyagok több elnyelési helyet mutatnak, erre példa a következő spektrum (3.1. ábra).



3.1. ábra. A benzol gőzének spektruma

A gőzfázisú benzol spektrumában egymástól jól elkülönülő elnyelési sávokat figyelhetünk meg. Az elnyelési sávokat a benzol konjugált π elektronrendszere okozza. Az elkülönülő csúcsok azért jelentkeznek, mert nem érvényesült az oldószerhatás. A maximumok közül rendszerint egyet, a legintenzívebbet és a legjellemzőbbet

rendeljük az anyaghoz. Az elnyelési helyekhez tartozó hullámhosszértékekből minőségi analízisre is lehetőség nyílik. A 3.1. táblázat néhány ismert anyag jellemző elnyelési maximumát mutatja.

3.1. táblázat. Molekulák elnyelési maximumai

Molekula	$\lambda_{\max}$, nm	Közeg
Acetaldehid	160 és 180	Az anyag gőze
Acetaldehid	290	Heptános oldata
Aceton	166	Az anyag gőze
Aceton	189 és 279	Heptános oldata
Ecetsav	208	Etanolos oldata
Butil-nitrát	270	Etanolos oldata
Diazo-metán	410	Az anyag gőze

Megjegyzendő, hogy a minőségi meghatározást bizonyos esetekben jelentősen befolyásolja a molekulákban jelen lévő más csoportok hatása, ezek az elnyelési helyek eltolódását okozhatják.

A spektrofotometria lehetővé teszi a mennyiségi meghatározásokhoz legalkalmasabb hullámhossz megkeresését, és akár több anyagot is tartalmazó minta fotometrikus meghatározását.

Az UV-VIS spektrum alkalmazása mennyiségi meghatározásra, kétféle oldott anyagot tartalmazó oldat esetén

A meghatározás elvét a következő mintafeladat segítségével tekintsük át!

Vegyünk fel két anyag oldatának spektrumát, az anyagok $c_{1, \text{standard}} = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ és $c_{2, \text{standard}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációjúak. A spektrumokról olvassuk le mindkét anyagnak a saját és a másik anyagra vonatkozó abszorpciós maximumához (λ_1 és λ_2) tartozó abszorpciós maximumait. Tételezzük fel, hogy ezek a következők:

az első anyagra: $A_1 = 0,673$ és $A_2 = 0,028$;

a másodikra: $A_3 = 0,187$ és $A_4 = 0,815$,

ahol A_1 és A_4 az anyagok abszorpciós maximumukon mérve, A_2 és A_3 pedig a másik anyag maximumához tartozó abszorpciós értékek.

Az abszorpciós értékekből mindkét anyagra ki kell számolnunk a moláris abszorpciós együtthatókat (ϵ_{1, λ_1} , ϵ_{1, λ_2} , ϵ_{2, λ_1} , ϵ_{2, λ_2}) a következő egyenletek felhasználásával:

$$A_1 = \epsilon_{1, \lambda_1} \cdot l \cdot c_{1, \text{standard}}$$

$$A_2 = \epsilon_{1, \lambda_2} \cdot l \cdot c_{1, \text{standard}}$$

$$A_3 = \epsilon_{2, \lambda_1} \cdot l \cdot c_{2, \text{standard}}$$

$$A_4 = \epsilon_{2, \lambda_2} \cdot l \cdot c_{2, \text{standard}}$$

Behelyettesítve (a rétegvastagságokat mindenhol vegyük 1 cm-nek):

$$0,673 = \epsilon_{1,\lambda_1} \cdot 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot 1 \text{ cm})$$

$$0,028 = \epsilon_{1,\lambda_2} \cdot 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot 1 \text{ cm})$$

$$0,187 = \epsilon_{2,\lambda_1} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot 1 \text{ cm})$$

$$0,815 = \epsilon_{2,\lambda_2} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot 1 \text{ cm})$$

Az egyenletek megoldásai: $\epsilon_{1,\lambda_1} = 2243 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $\epsilon_{1,\lambda_2} = 93 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $\epsilon_{2,\lambda_1} = 935 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ és $\epsilon_{2,\lambda_2} = 4075 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$.

A hullámhosszankénti moláris abszorpciók együtthatók kiszámítása után vegyük fel a vizsgálandó anyag spektrumát! Olvassuk le a spektrumról a λ_1 és λ_2 hullámhosszakhoz tartozó abszorpciákat (ezek legyenek $A_{\lambda_1} = 0,361$ és $A_{\lambda_2} = 0,519$), majd az alábbi kétismeretlenes egyenletrendszerből számoljuk ki a c_1 és c_2 ismeretlen koncentrációkat.

$$A_{\lambda_1} = \epsilon_{1,\lambda_1} \cdot l \cdot c_1 + \epsilon_{2,\lambda_1} \cdot l \cdot c_2$$

$$A_{\lambda_2} = \epsilon_{1,\lambda_2} \cdot l \cdot c_1 + \epsilon_{2,\lambda_2} \cdot l \cdot c_2$$

Behelyettesítve:

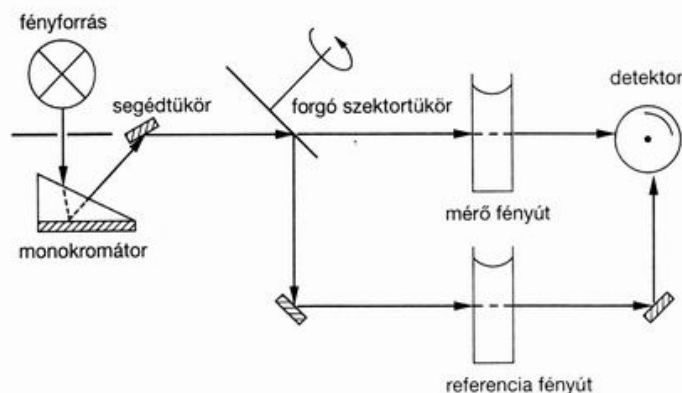
$$0,361 = 2243 \cdot c_{1, \text{ism}} + 935 \cdot c_{2, \text{ism}}$$

$$0,519 = 93 \cdot c_{1, \text{ism}} + 4075 \cdot c_{2, \text{ism}}$$

Az egyenletrendszerből c_1 -re $1,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$, c_2 -re $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$ adódik.

3.1.2. Az UV-VIS spektrofotométerek felépítése

A spektrofotométerek – a fotométerekkel szemben – a minta teljes spektrumának felvételére képesek. A spektrofotométerek azonban természetesen fotométerként is használhatók; a fotométerektől alapvetően abban különböznek, hogy a fényforrás fényét két részre osztják (ezért is nevezzük őket kétfényutasnak vagy kétsugármene-tesnek).



3.2. ábra. A spektrofotométer egyszerűsített rajza

A 3.2. ábrán látható, hogy a monokromátorról (ami itt egy speciális tükrös prizma) érkező fénysugár egy segédtükör beiktatásával az ún. **forgó szektortükörre** vetül. Ez a fénysugarat két irányba osztja (mérő és referencia fényút). A fénysugarak a kuvettákban áthaladva változva érkeznek a detektorra.

A spektrofotométer elemeinek összehangolt működéséről az elektronikus vezérlőrendszer gondoskodik, ami a monokromátor léptetésétől, a szektortükör és a detektor összehangolt működésén át sok egyéb feladatot is betölt.

A spektrofotométer azért alkalmas az abszorpciós spektrum felvételére, mert hullámhosszanként léptetve, folyamatosan hasonlítja össze a referencia fényútban lévő oldószert és a mérő fényútban található minta fényelnyelését.

A referencia fényút alkalmazása lehetővé teszi az oldószerek hatás kiküszöbölését, így annak abszorpciája „levonódik” a spektrum felvétele során. Pontos mérések-nél a referencia fényútba a mintát nem tartalmazó ún. vakoldatot („blank”-ot vagy „fehér” mintát) helyezünk.

Kérdések és feladatok

1. Mi a különbség a fotometria és a spektrofotometria között?
2. Mi a kétsugármentes spektrofotométer működésének lényege?
3. Miért küszöbölhető ki a spektrofotométerrel az oldószert fényelnyelése?
4. Hogyan lehet meghatározni a spektrum alapján a két oldott anyagot tartalmazó oldat koncentrációját?

3.2. A lángfotometria

A **lángfotometria** az atomabszorpciós spektrofotometriával együtt az atomspektroszkópiai módszerek közé tartozik. Az atomspektroszkópiai módszerek közös jellemzője, hogy az elemek egymástól független atomjait (vagy ionjait) állítjuk elő gerjesztés segítségével. Ez többnyire úgy érhető el, hogy először az anyagot gőzhalmazállapotba visszük, majd gerjesztjük, és az azt követő fénykibocsátást (lángfotometria), illetve a gerjesztéshez kapcsolódó fényelnyelést (atomabszorpció) mérjük.

A módszer minőségi és mennyiségi meghatározásra alkalmas.

Az atomspektroszkópiai módszerek nagyon érzékenyek. A ppm nagyságrendű detektálás szinte semmilyen elemnél nem okoz problémát (ppm = parts per million, értsd: milliommód rész, pl. mg/kg).

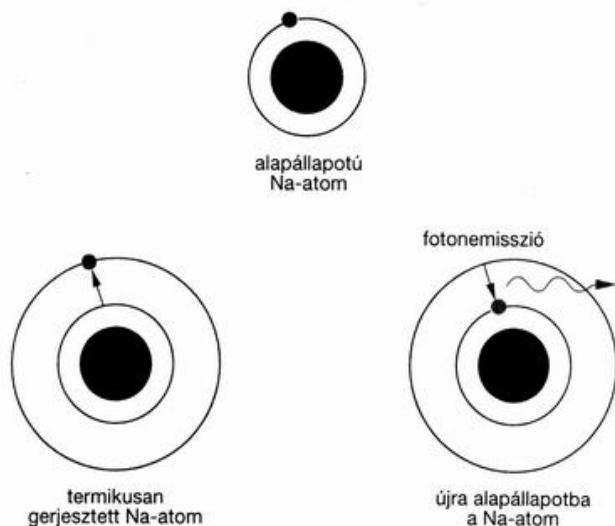
A legkönnyebben gerjeszthető elemek az alkálifémek és alkáliföldfémek: A lángban az atomok termikusan gerjesztődnek, majd azt követően fényt emittálnak. A kibocsátott fény intenzitását a Scheibe-Lomakin-egyenlet fejezi ki:

$$I = k \cdot c^n,$$

ahol c a vizsgált elem koncentrációja; n értéke jó közelítéssel egynek tekinthető. A fény intenzitása így egyenesen arányos a vizsgált elem koncentrációjával. Ezen az alapon mennyiségi meghatározást végezhetünk. Az emittált fény hullámhossza elemenként más, az anyagi minőségre jellemző.

3.2.1. Az anyagok gerjeszthetősége a lángban

Az alkálifémek és az alkáliföldfémek viszonylag alacsony hőmérsékletű lángban is jellemző színű lángfestést adnak. A kibocsátott fény a gerjesztett és az alapállapotú atompályák energiaszintjének különbségeként az illető anyagra jellemző hullámhosszúságú, illetve színű (lángfestés). Ez azt jelenti, hogy az atomok gerjesztődnek, és gerjesztett instabil állapotuk fénykibocsátás (emisszió) útján szűnik meg (3.3. ábra).



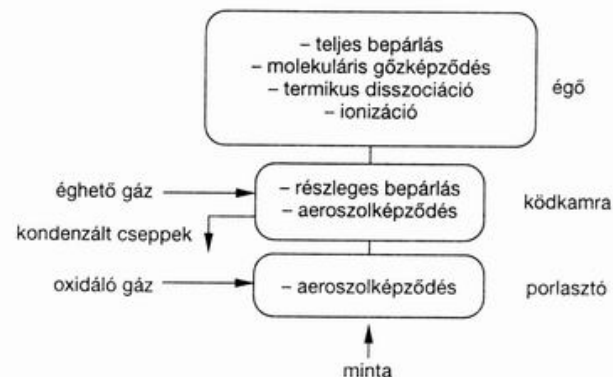
3.3. ábra.

A termikusan gerjesztett Na-atom emissziós sugárzása

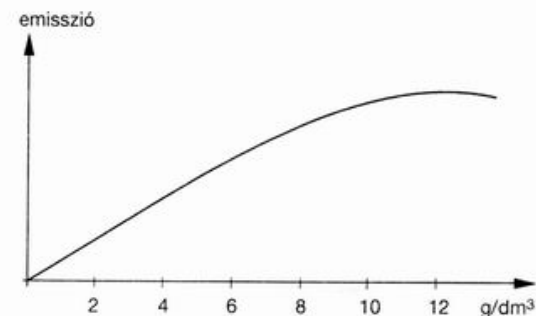
A vizsgálandó oldatot a lángba porlasztással juttatjuk be, ahol az első lépésben bepárlódik. Az oldat szárazanyag-tartalma először szublimálódik, majd atomizálódik, azaz atomjaira disszociál. A lángatomizálás részfolyamatait a 3.4. ábra mutatja.

A láng különböző hőmérsékletű tartományaiban a gerjesztés hatására az atomok egy része ionizálódik (alkálifémek), más részük oxidálódik (alkáliföldfémek), amelynek során az emittált fény intenzitása csökken. E folyamatokat a láng hőmérsékletének beállításával lehet csökkenteni.

A lángban lejárolt folyamatok eredményeképp önabszorpciót is észleltünk. Az elem nem gerjesztett atomjai ugyanis a gerjesztett atomok által kibocsátott fény egy részét elnyelik. Ennek következtében nagyobb koncentrációtartományokban az emittált fény nem növekszik tovább, és telítési állapot áll elő. A telítési mérőgörbe a 3.5. ábrán látható.



3.4. ábra. A lángatomizálás részfolyamatai



3.5. ábra. Lángfotometriás telítési mérőgörbe

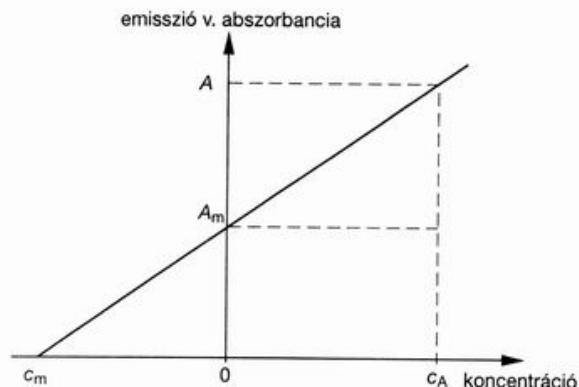
3.2.2. A módszer mérési elve és érzékenysége

A kationok közül a nátrium-, kálium-, lítium-, kalcium- és báriumionok határozhatók meg kellő pontossággal. Az oldatok optimális koncentrációtartománya a vizsgált ionra 10^{-3} – 10^{-4} mol/dm³.

A mérés pontosságát az szabja meg, hogy mennyire tudjuk a mintát reprodukálhatóan a lángba porlasztani, illetve mennyire állandó a láng hőmérséklete.

A gyakorlatban használatos mérési módszerek többféleképpen lehetnek.

Ha az oldatunk zavaró anyagokat nem tartalmaz, **kalibrációs módszerrel** dolgozunk. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy a vizsgált elemet tartalmazó vegyületből öt pontos oldatsorozatot készítünk az adott koncentrációtartományban. Ügyeljünk arra, hogy a kalibrációs görbe minél jobban közelítse az egyenest. Ekkor dolgozunk ugyanis a kalibrációs görbe lineáris szakaszán. Tömény oldatok esetén a mintát hígítani kell.



3.6. ábra. Standard addíciós kalibrációs görbe

Standard addíciós módszert akkor alkalmazunk, ha zavaró komponenseket tartalmaz a vizsgálandó minta, illetve a koncentrációja kicsi, és összetételét sem ismerjük pontosan, így a mintához hasonló összetételű kalibráló oldatsorozatot sem tudunk készíteni. A módszer lényege, hogy a minta egyes részleteiben koncentrációnövekedést hozunk létre, és ezután vesszük fel a kalibrációs görbét (3.6. ábra), illetve határozzuk meg a görbe meredekségét.

A minta V_m térfogataihoz V_s térfogatú és ismert c_s koncentrációjú, a meghatározandó komponens standardoldatot mérünk. Célszerű kis térfogatokat hozzámérni, hogy a térfogatnövekedésből származó hiba elhanyagolható legyen (ellenkező esetben a térfogatváltozással is számolni kell).

$$c_m = c_s \frac{A_m V_s}{A \cdot V - A_m V_m},$$

ahol A_m a minta abszorbanciája (addíció nélkül); c_m a minta koncentrációja, A az addíció utáni abszorbania.

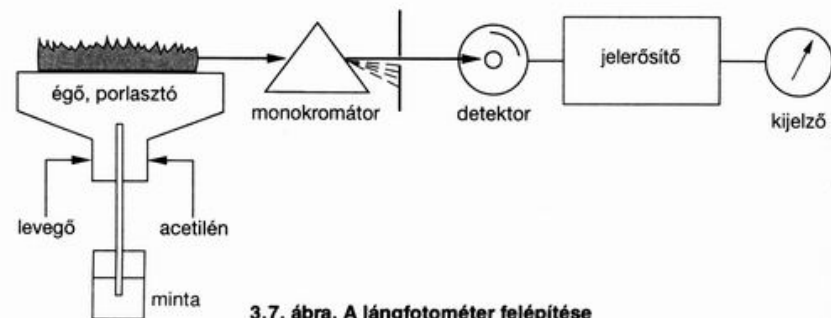
Pontosabb eredményt kapunk, ha két azonos V térfogatú mérőlombikba pipettáztunk, azonos térfogatú V_m mintaoldatot egyikéhez ismert térfogatú V_s standardoldatot mérünk, majd mindkét lombikot jelig töltjük oldószerszel. A számítás így némi-
képp egyszerűbb:

$$c_m = \frac{V_m}{V} \cdot c_s \frac{A_m}{A - A_m}.$$

3.2.3. A lángfotométerek felépítése

A lángfotométerek egyszerű felépítésűek (3.7. ábra). Fényforrásra nincs szükség, hiszen a fényforrás maga az emittáló anyag.

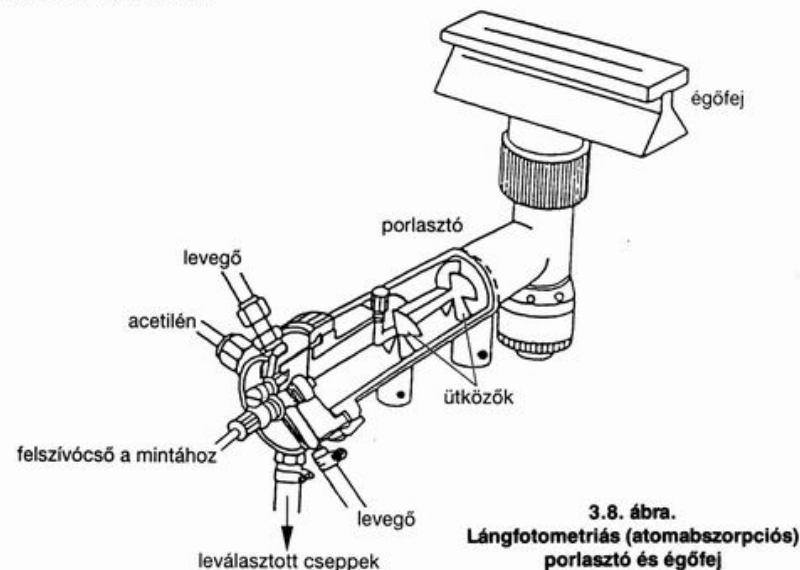
A gerjesztéshez szükséges energiát a láng hőmérséklete (2000–3000 °C) bizto-



3.7. ábra. A lángfotométer felépítése

sítja, amelyet acetilén vagy PB-gáz elégetésével állítunk elő (többnyire levegő jelenlétében).

A műszer legérzékenyebb része a *porlasztó* és az *égő* (3.8. ábra). A lángot előkevert gázelegy segítségével állítják elő az égőfejben. A gázoknak fontos szerepe van a porlasztásban és a köd létrehozásában. A levegő a Bernoulli-elv alapján a folyadékmintát felszívja, és porlasztóba (köd kamra) juttatja, ahol a nagyobb cseppek kicsapódnak és elvezethetők.



3.8. ábra. Lángfotometriás (atomabszorpciós) porlasztó és égőfej

A *monokromátor* feladata a megfelelő hullámhosszúságú emissziós sugárzás elválasztása a többi fénysugártól. A szokásos prizmás vagy rácsos monokromátort alkalmazhatjuk itt is.

A jellemző emissziós fénysugár a detektorba jut. Ez többnyire elektronsokszoro-

zó, amelynek jelét elektromosan erősítjük. A jelfeldolgozás után az emittált fénysugárral arányos elektromos jelet kapunk a kijelzőn.

Kérdések és feladatok

1. Mi a standard addíciós kiértékelő módszer lényege? Mikor alkalmazzuk?
2. Milyen főbb részei vannak a lángfotométernek?
3. A lángfotometriát milyen anyagok meghatározására alkalmazzuk? Miért?
4. Milyen folyamatok játszódnak le a lángban a bepórlasztott anyaggal?
5. Az ismeretlen oldatból 25 cm³-t egy 100 cm³-es mérőlombikba pipettázunk, jelig töltjük desztillált vízzel. Lángfotométerrel 589 nm-en 34-es (%) emissziót mérünk az ismeretlen oldatunkkal. Ugyanebből az ismeretlen oldatból újabb 25 cm³-t egy másik 100 cm³-es mérőlombikba pipettázunk, hozzáadunk 25 cm³-t egy 0,1 mg/cm³-es nátriumtörzsoldatból, majd jelig töltjük. Ekkor a mért emisszió 62 (%). Mennyi az ismeretlen oldat nátriumtartalma?

3.3. Az atomabszorpciós mérési módszer

Az atomabszorpciós módszer (AAS) a laboratóriumok leggyakrabban alkalmazott nyomelem-analitikai módszere, igen kis koncentrációtartományban mintegy 70 elem meghatározását teszi lehetővé, elsősorban fémekét (3.9. ábra).

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	8	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lantanoidák			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Aktinoidák			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

3.9. ábra. Az atomabszorpciós módszerrel meghatározható elemek (vastag betűvel)

Három egymást kiegészítő atomizálási technika terjedt el:

- lángatomizálás;
- grafitkályhas atomizálás;
- higany-hidrid-AAS módszer (ezzel itt nem foglalkozunk részletesen).

Az atomabszorpciós mérés során a mintából lángban vagy grafitkályhában magas hőmérsékleten előállított szabad atomok (elemek) jellemző fényelnyelését mérjük.

A fényt, amelynek intenzitáscsökkenéséből következtetünk az illető elem mennyiségére, speciális lámpa (vájtkatódlámpa) segítségével állítjuk elő.

Az atomabszorpciós spektrofotometria tehát a szabad atomok fényelnyelő képességének mérésén alapul. A gőzhalmazállapotba hozott atomokat olyan monokromatikus fénnel világítjuk meg, amelyet az adott atom emittálni is tud (rezonanciasugárzás). Itt azonban a rezonanciasugárzást az atomok abszorbeálják koncentrációjuk – az atomok számának – függvényében. A mérés során tehát a fényintenzitás csökkenését mérjük.

3.3.1. Az atomizálás folyamata a lángban és a grafitkályhában

Az atomizáláshoz, a szabad atomok létrehozásához 2500–3000 °C hőmérsékletű lángot vagy izzó grafitcsövet (grafitkályhát) alkalmazunk. A folyadékok a magas hőmérsékleten bepárlódnak, majd a szilárd sószemcsék gőzzé alakulnak. Megfelelően magas hőmérsékleten *termikusan atomjaikra disszociálnak*.

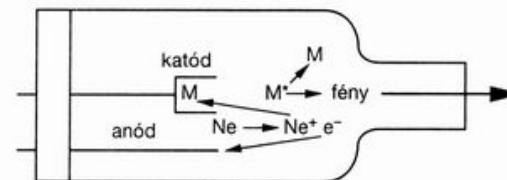
Az atomizálás mellett ionok, oxidok is keletkeznek, sőt bomlási és egyesülési folyamatok is lejátszódnak. Ennek folyamatábráját láthattuk korábban a 3.4. ábrán.

3.3.2. Az atomabszorpciós készülék felépítése

Az atomabszorpciós készülék fő egységei:

- fényforrás,
- atomforrás (mintabevitel),
- monokromátor,
- detektor,
- jel- és adatfeldolgozás.

Fényforrásként spektrállámpát alkalmazunk, ami monokromatikus fényt sugároz ki. Ilyen lámpa az ún. **vájtkatódlámpa** (3.10. ábra). A katód anyaga a vizsgá-

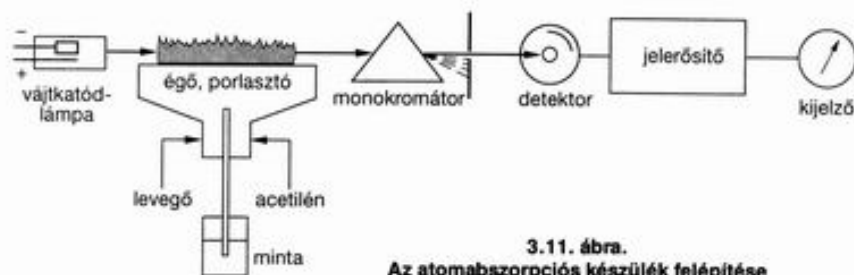


3.10. ábra. A vájtkatódlámpa és a benne lejátszódó folyamatok

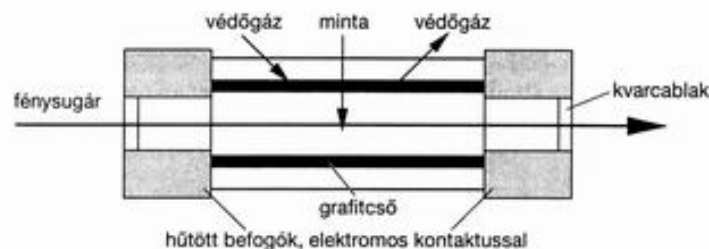
landó elemből (vagy ötvözetéből) készül. Az anód volfrám. Az elektródokat nemesgáz veszi körül. A katód és az anód közé kapcsolt feszültség hatására kisülés jön létre a katód elektronibocsátása révén. Az elektromos erőterben felgyorsuló elektronok a nemesgáz ionizációját idézik elő. A gyorsan mozgó nemesgázionok becsapódnak a katód felületébe, és fématomokat szakítanak le. A szabad atomok nagy sebességű elektronokkal ütközve gerjesztődnek, és az elemre jellemző vonalas spektrumot bocsátják ki.

Az elemre jellemző sugárzás a katódtérben jön létre, és egy kvarcablakon keresztül hagyja el a fényforrást.

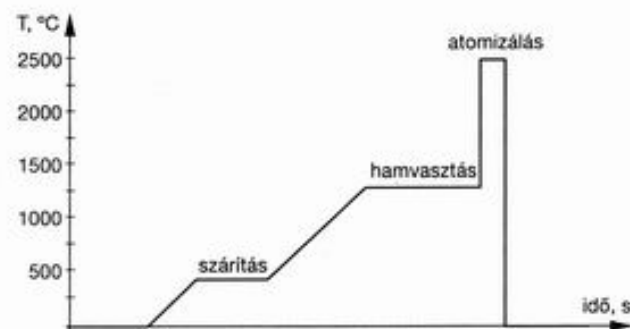
Az atomforrás általában láng. Az elemzés érzékenységét növelhetjük, ha növeljük a fénysugár útját a lángban. Ezért a legtöbb égőfej 5–10 cm hosszú és 0,5–1 mm széles nyílású. A mintát folyamatosan oldatporlasztással visszük be a lángfotométerhez hasonlóan. Az atomabszorpciós készülék felépítése a 3.11. ábrán látható.



Érzékenyebb kimutatást tesz lehetővé a **grafitkályhás atomizálás** (3.12. ábra). Ebben a minta szárítása, elpárologtatása és atomizálása elektromos árammal fűtött grafitcsőben valósul meg. A grafitcső a fényútban helyezkedik el, és a kapott jel a csőbe bemért anyag atomkoncentrációjával arányos.



A grafitcsövet védőgázzal (pl. argon) óvjuk meg az oxidációtól. A grafitcsőben mintegy 1500–2000 °C hőmérsékleten atomizálunk. A grafitkályhás atomizálást programozott rendszerű fűtéssel valósítjuk meg. A fűtési program általában három lépésből áll (3.13. ábra):

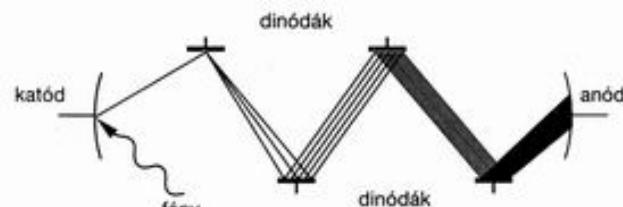


- szárítás (100 °C) – oldószer elpárologtatása;
- hamvasztás (400–700 °C) – szerves és szervetlen vegyületek termikus lebontása;
- atomizálás (1500–2500 °C) – a visszamaradt anyag atomizálása.

A harmadik lépés után rövid időre kb. 3000 °C-ra felfűtjük a grafitcsövet ún. „salakozás” céljából.

Az atomabszorpciós készülékekben közepes felbontású *rácsos* vagy *prizmás monokromátort* használunk.

A *detektor* a monokromátor kilépésén megjelenő sugárzás intenzitásával arányos elektromos jelet állít elő. Az érzékelő általában fotoelektron-sokszorozó,



amelynek működése a szekunder elektronemisszió alapul (3.14. ábra). A fotokatód és az anód között növekvő potenciálú elektródok (dinódák) vannak, amelyeken az ütköző elektronok sokszoros elektronemissziót váltanak ki.

3.3.3. Az atomabszorpciós mérés kiértékelése, érzékenysége

Az atomabszorpciós módszerrel az atomforrásban (láng, grafitkályha) kialakuló szabad atomkoncentrációt mérjük. A vájtkatódlámpa rezonanciavonalán észlelt fényintenzitás-csökkenést a már korábban megismert Lambert-Beer-törvénnyel írhatjuk

le. Az abszorbancia tehát egyenesen arányos az oldat fémion-koncentrációjával az adott tartományban.

A gyakorlatban kísérletileg határozzuk meg a beporlasztott vagy bemért minta elemkoncentrációját és a fényabszorpció közötti összefüggést (kalibrációs görbével vagy standard addíciós módszerrel). Ezeket a módszereket az előző fejezetben részletesen ismertettük.

A láng-atomabszorpciós módszer viszonylag gyors és olcsó. Az optimális koncentrációtartományban a mérés 1–2%-os pontossággal reprodukálható. A láng előállítására használt gázok a mintát jelentős mértékben hígítják, ami korlátozza a módszer érzékenységét. Az érzékenység növelhető, ha növeljük a fény útját a lángban. Nagyságrendileg a ppm tartományban dolgozunk (mg/kg, illetve híg oldatoknál, ahol a sűrűséget egységnyinek vehetjük: mg/dm³).

A grafitkályhas atomizálással két-három nagyságrenddel megnövelhetjük a kimutatási határt (10–100 ppb; ppb = 10⁻³ ppm).

Kérdések és feladatok

1. Mi a lényeges különbség a lángfotometria és az atomabszorpciós módszer között?
2. Milyen elemek vizsgálatára alkalmas az AAS technika?
3. Hogy működik a vajtatólámpa?
4. Milyen lépései vannak a grafitkályhas atomizálás hőprogramjának?
5. Atomabszorpciós méréshez 100 cm³ 0,250 mg Pb²⁺/dm³ törzsoldatot készítünk ólom-acetáttal. Hogyan készítsük el az oldatot? Mennyi ólom-acetátot mérjünk be?
6. Egy atomabszorpciós meghatározás során a cinkoldat 0,2 abszorbanciát mutat. 10,00 cm³ oldathoz adunk 0,1 cm³ 100 mg/cm³ koncentrációjú cinkoldatot. Ekkor az abszorbancia 0,3. Mennyi az eredeti oldat cinkkoncentrációja? Hogy nevezzük ezt a módszert? (1,94 mg/cm³)

3.4. Az infravörös spektroszkópia

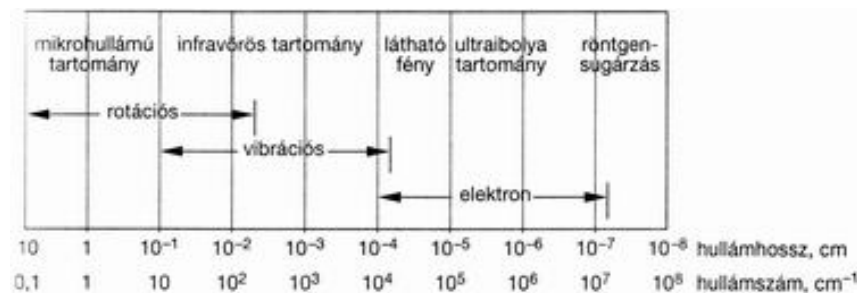
Az infravörös spektroszkópia a molekulárispektroszkópia azon elvén alapul, hogy az eredetileg alapállapotban levő molekulák olyan frekvenciájú energiát abszorbeálnak, amelyek megfelelnek a gerjesztett állapotokban való megengedett átmeneteknek.

Ha a molekula energiát nyel el, akkor átmenetek jöhetnek létre az elektronenergia-szintek (E_e), a rezgési (vibrációs) energiaszintek (E_v) és a forgási (rotációs) energiaszintek (E_r) között. Az elektronátmenetek közötti energiaszintek a legnagyobbak, a rezgési és forgási energiaszintekhez tartozó átmenetek kisebb energiát igényelnek (3.15. ábra).

$$E_{\text{forgási}} < E_{\text{rezgési}} < E_{\text{elektron}}$$

Az infravörös elektromágneses hullámok energiája akkora, hogy a molekula rotációs és vibrációs szintjeit gerjesztheti, szemben az elektron-energiaszintekkel, amelyek a látható és az ultraibolya tartományban gerjesztődnek.

Az infravörös spektroszkópia napjaink szerves kémiai szerkezetkutatásának egyik legfőbb módszere. Segítségével néhány perc alatt azonosíthatók a vegyületek, fel-



3.15. ábra.
A különböző típusú molekuláris átmenetek színeképtartományai

deríthető azok szennyezettsége. A módszer egyéb szerkezetvizsgálatokra is alkalmas.

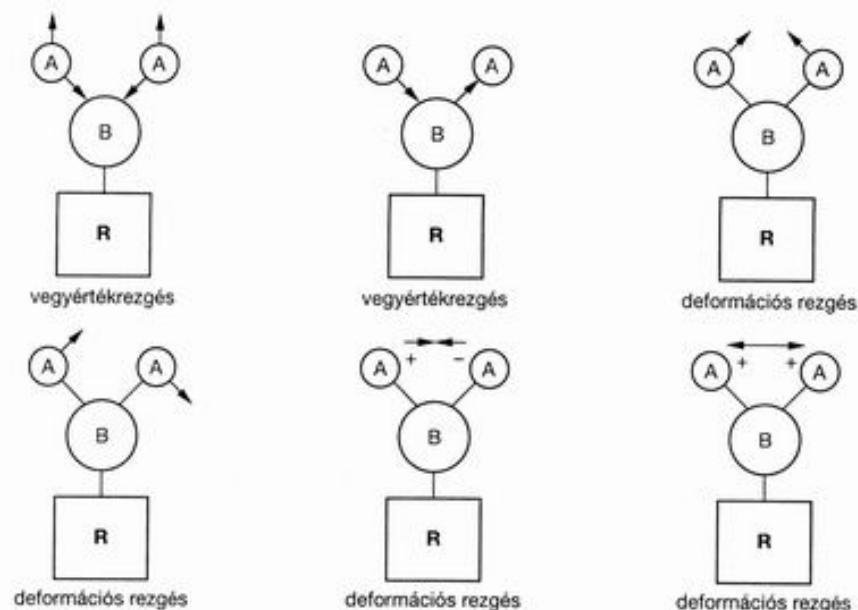
Az *elméleti infravörös spektroszkópia* (IR) az infravörös színek és más spektroszkópai, kvantumkémiai módszerek által szolgáltatott információk segítségével a molekulák szerkezetvizsgálatával foglalkozik, kötősszögeket, kötéstávolságokat számol, következtet a molekula geometriájára.

A *gyakorlati IR spektroszkópia* legfőbb területe a minőségi és mennyiségi analízis.

3.4.1. Vegyértékrezgések és deformációs rezgések

A molekulát felépítő atomok bármilyen hőmérsékleten állandó rezgésben vannak, bennük az atomok egyensúlyi helyzetük körül rezegnek. Ezek közé az elmozdulások közé tartozik a *kötések megnyúlása és összehúzódása*, a *kötősszögek változása* a hajlítási és a torziós rezgések miatt, a molekula kapcsolódó részének ún. „kaszáló” elmozdulása a másikhoz viszonyítva vagy az adott kötés körüli elcsavarodás (torzió). Ez a természetes rezgés azonban nem jelenti a molekula effektív elmozdulását, vagyis tömegközéppontja egy helyben marad. A 3.16. ábrán egy háromtagú atomcsoport (pl. aminocsoport) néhány vegyérték- és deformációs rezgését ábrázoltuk.

A gyakorlati alkalmazás alapja, hogy az egyes funkciók csoportoknak (függetlenül attól, hogy milyen molekulában fordulnak elő) jellemző *elnyelési sávjai* vannak. E sávok helye elsősorban a csoportban szereplő atomok minőségétől, valamint az atomok közötti kötősszögtől függ. A jellemző elnyelési sávokat adó rezgéseket aszerint lehet csoportosítani, hogy a molekulában a rezgés során milyen paraméter változik. A kötősszög irányába történő elmozdulást *vegyértékrezgésnek*, a kötősszög megváltozását *deformációs rezgésnek* nevezzük. A deformációs rezgések egy speciális esete a torziós rezgés. A kötősszögek megváltoztatásához nagyobb erő (nagyobb energia) szükséges, mint a kötősszögek megváltoztatásához, így ezeknek a rezgéseknek a frekvenciája magasabb. Ebből az következik, hogy elnyelési sávjaik általában a spektrum magasabb hullámszámú tartományában találhatók.



3.16. ábra. Néhány vegyérték- és deformációsrezgés-típus

3.4.2. Az infravörös spektrum értékelési szempontjai

Egy bonyolultabb molekula infravörös spektrumának megfejtése legalább annyira művészet, mint tudomány. A spektrumot csak az tudja viszonylag könnyen megfejteni, aki már számottevő gyakorlatot szerzett. A kezdőknek sok türelemre és gyakorlásra van szükségük.

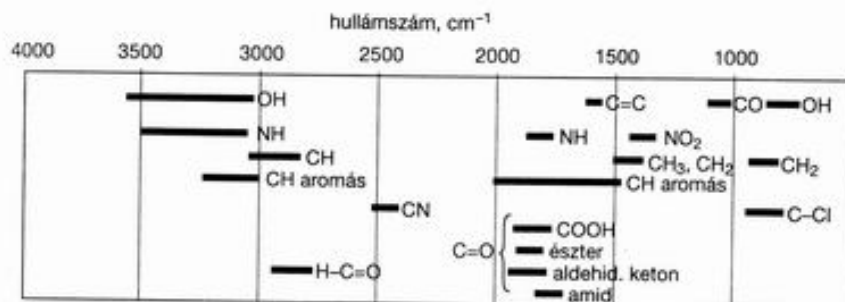
Az 51. oldalon nézzünk néhány jellegzetes elnyelési sávot táblázatba foglalva (3.2. táblázat)!

Az adott atompárok közötti kötések energiája eléggé állandó. A táblázat szerint pl. a $C=O$ karbonilcsoport vegyértékrezgése 1700 cm^{-1} -nél okoz elnyelést, a $C-H$ kötések vegyértékrezgése pedig 2700 és 3100 cm^{-1} között. A bemutatott táblázat igen szűkös, tényleges IR spektrumok megfejtésekor sokkal részletesebb táblázatok használata célszerű. Ma már nagyon megkönnyítik a munkát a számítógépes keresőrendszerek, amelyek programkönyvtárban tárolt adatok és mintaspektrumok alapján végzik az azonosítást.

A 3.17. ábrán néhány értelmezett IR színeképet láthatunk. Megfigyelhető, hogy számos gyengébb sáv egyik csoportrezgéshez sem rendelhető. Ezek „felhangok” vagy ún. kombinációs sávok. Az azonosítás során, amikor az ismeretlen vegyület színeképet egy ismert mintáéval hasonlítjuk össze, ezek a gyengébb sávok is fontosak lehetnek. A 3.18a és b ábrán a metanol és a benzol infravörös színeképe látható.

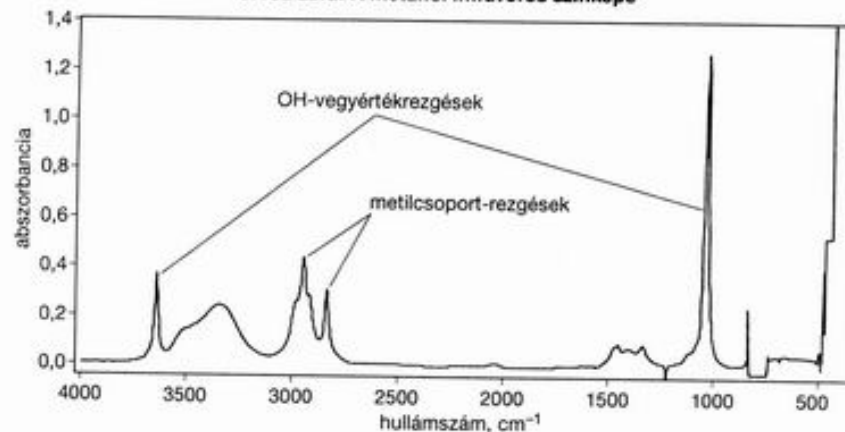
3.2. táblázat. Jellegzetes infravörös elnyelési sávok

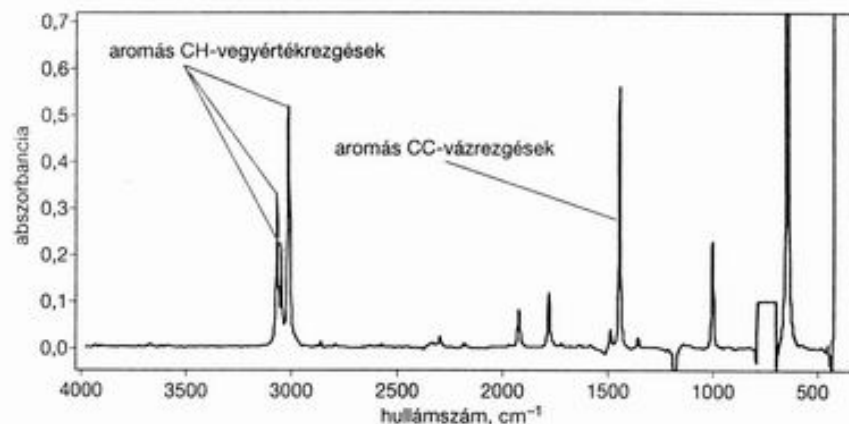
Kötéstípus			
C—H	CH ₃ —	Vegyértékrezgés	2700—3000
C—H	—CH ₂ —	Vegyértékrezgés	2700—3000
C—H	—CH=CH—	Vegyértékrezgés	3040—3010
C—H	—C—H, aromás	Vegyértékrezgés	3000—3100
C—H	—CH ₂ —	Deformációs rezgés	1465
C—H	—C—CH ₃	Deformációs rezgés	1380
C—C	(CH ₃) ₃ C—R	Vázrezgés	1250
C—C	—(CH ₂) _n —	Vázrezgés	725
C—C	—C=C—	Vegyértékrezgés	1620—1680
C—H	C ₆ H ₅ — monoszubszt.	Deformációs rezgés (bólogató)	1620—1680
O—C	=C=O	Vegyértékrezgés	1850—1600
O—H	—O—H	Vegyértékrezgés	3620
O—H	—O—H (alkoholok)	Vegyértékrezgés	3300
N—H	—N—H _x	Vegyértékrezgés	3500—3300
Cl—C	Cl—C	Vegyértékrezgés	600—800



3.17. ábra. Néhány jellegzetes infravörös elnyelési sáv

3.18a ábra. A metanol infravörös színeképe





3.18b ábra. A benzol infravörös színeke

3.4.3. Az IR és FTIR készülékek felépítése

Az első generációs infravörös készülékek hasonló felépítésűek, mint a spektrofotométerek. Főbb egységeik:

- fényforrás,
- mintatartó,
- monokromátor,
- detektor,
- erősítő,
- regisztrálóberendezés.

A *fényforrás* többnyire az infravörös tartományban sugárzó ún. Globár-izzó. Ez egy szilícium-karbidból készült rúd, amelynek izzási hőmérséklete kb. 1300 °C.

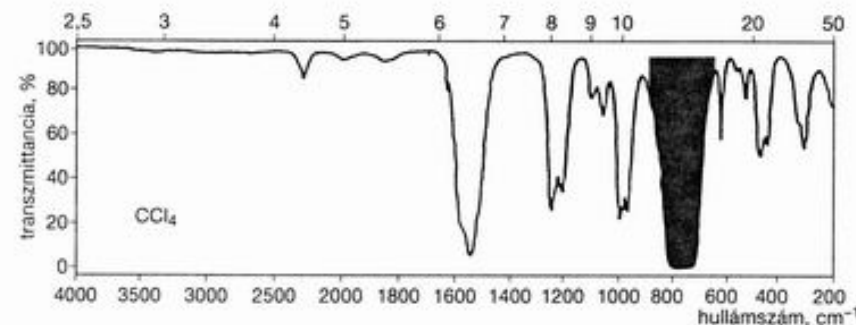
Másik fényforrástípus a Nernst-izzó, amely cirkónium- és itriumtartalmú felvezető cső. Hidegen nem vezet, de platina segédűtőszállal 800 °C-ra felfelemelegítik, és így vezetővé válik, majd kb. 2300 °C-ra melegszik fel.

Gáz- vagy folyadékminta esetén a *mintatartó* kűvetta (3.19. ábra) anyaga alkáli-halogenid (pl. NaBr).



3.19. ábra. IR folyadékkűvetta felépítése és a minta betöltése

A speciális kűvetta miatt természetesen nem dolgozhatunk vizes oldatokkal (a víz erős és széles elnyelési sávjai egyébként is zavarnának). Az egyik leggyakoribb oldószer a szén-tetraklorid. A CCl_4 több okból is megfelelő oldószer. Egyrészt az elnyelése viszonylag szűk sávra korlátozódik (3.20. ábra), másrészt sok anyagnak jó oldószere. A kűvetta anyagát nem oldja.



3.20. ábra. A szén-tetraklorid IR spektruma

Szilárd minták mérésekor kis mennyiségű mintát nagy tisztaságú KBr-dal gondosan elporítva (1:300 tömegarány) nagy nyomáson pasztillázunk, és ezt helyezzük fényútba.

A *monokromátor* többnyire diszperziós rács vagy alkáli-halogenidből készült prizma, amely nedvességre érzékeny.

Detektorként igen elterjedten alkalmaznak Golay-cellákat vagy bolométert. Ez utóbbi nemvezető anyagra vákuumban gőzöléssel felvitt nemesfém bevonat, amelynek ellenállása hőszugárzás hatására megváltozik.

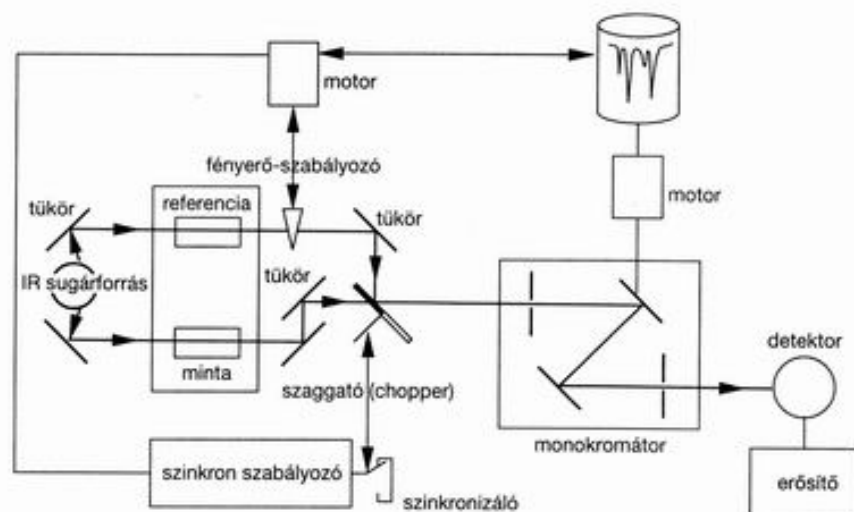
A *regisztráló* a hullámszám függvényében rajzolja meg a transzmittancia- vagy abszorbanciagörbét. Az IR technikában a hullámhossz helyett a hullámszám terjedt el. A *hullámszám* a hullámhossz centiméterekben kifejezett reciproka ($1/\lambda$). A jellegzetes infravörös tartomány hullámszámban kifejezve 4000–400 cm^{-1} közé esik.

A 3.21. ábrán egy diszperziós, kétfényutas IR készülék elvi felépítését mutatjuk be.

A fényforrásból kilépő IR sugár két irányban halad tovább: egy része a mintán, a másik része a referenciaanyagon halad át. Egy forgó szektortűkör segítségével a monokromátorra váltakozva jut a két sugármenetből az infravörös sugár. A monokromátor lassú elmozdulással (forgással) időben eltolva juttatja a jeleket a detektorra. Az intenzitáskülönbséggel arányos jel regisztrálódik a monokromátor elmozdulásának függvényében.

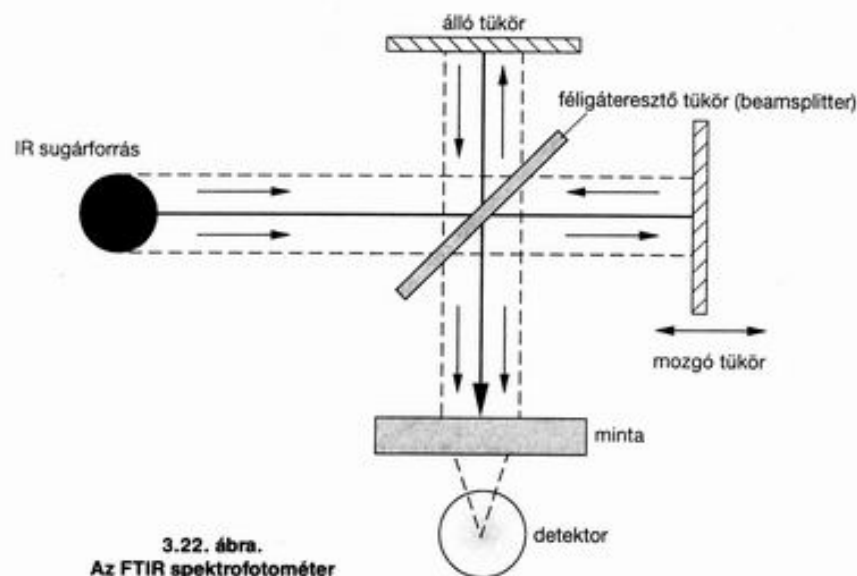
A legújabb típusú Fourier-transzformációs (FTIR) spektrofotométerek a spektrumot két lépésben hozzák létre: (1) interferogram felvétele, (2) az interferogram átalakítása energiaspektrummá Fourier-transzformációval.

A két módszer közötti különbséget – egy hasonlattal érzékeltetve – úgy lehet elképzelni, hogy a sugárforrást egy zongorával helyettesítjük. A diszperziós készülék-



3.21. ábra. Kétfényutas infravörös spektrofotométer

ben egyenként ütik le a billentyűket, egymás után szólalnak meg a hangok. A Fourier-transzformációs készülékben az összes billentyűt egyszerre ütik le, majd később matematikai segédeszközökkel válogatjuk szét a rezonancia válaszfüggvényt.



3.22. ábra.
Az FTIR spektrofotométer

A Fourier-transzformációs infravörös spektrofotométer (FTIR) alapja a Michelson-interferométer, amelynek elvi felépítése a 3.22. ábrán látható.

A fényforrásból 45°-os szögben elhelyezett féligáteresztő tükörre jut a fénysugár. Ez a tükör a fénysugár felét átereszti egy mozgó tükör felé, a másik felét pedig visszaveri az álló tükörre. A sugarak visszaverődve a fényosztó tükörnél újra találkoznak, és interferálnak a két fénysugár különbségének megfelelően. Ez utóbbi sugárnyaláb a mintán áthaladva éri el a detektort. A detektor a mozgó tükör elmozdulásának függvényében periodikus jellegű intenzitásgörbét érzékel. Ez az interferogram.

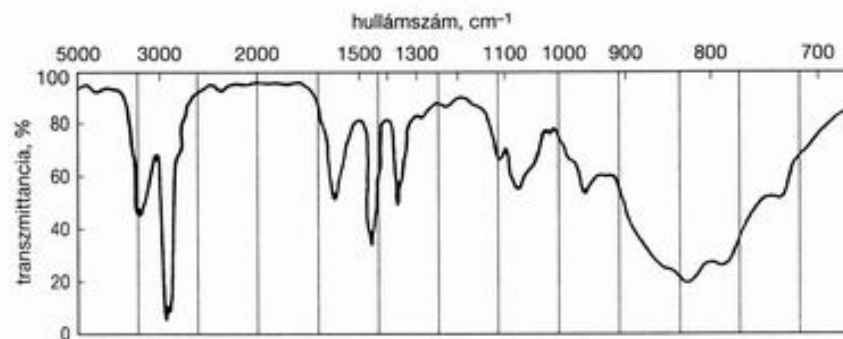
A mozgó tükör pillanatnyi helyzetének érzékelését egy He-Ne lézer segítségével oldják meg. Az interferogramokból a minta transzmittancia IR spektrumát – többnyire egy számítógépes program – Fourier-transzformációval állítja elő.

A mai FTIR spektrofotométerek többnyire egysugarú felépítésűek, tehát a háttér (oldószér) és a minta spektrumát időben egymás után kell felvenni. A mérés után a kiértékelő számítógépes program a háttér és minta spektrumát pontról pontra kivonja, egymásból, és így kapjuk a mintánk transzmittanciaspektrumát.

Az FTIR nagy előnye a diszperziós technikával szemben, hogy az interferométer a teljes tartományban egyszerre gyűjti össze az összes frekvenciához tartozó spektrumadatokat, a mérés ideje tehát a tükör néhány másodperces mozgására korlátozódik. A jel/zaj viszony igen kedvező. Az interferométerek mechanikai és optikai szempontból jóval egyszerűbbek diszperziós testvéreiknél. Jól biztosítható a hullámszám-pontosság, nincs szükség kalibrációra. A készülék viszont nagy teljesítményű számítógépet igényel. Ez utóbbi segítségével a kész spektrummal különféle műveleteket is végrehajthatunk. Így az FTIR nemcsak minőségi, hanem mennyiségi analízisre is kiválóan alkalmassá válik.

Kérdések és feladatok

1. Mit jelent a molekulák kvantált gerjeszthetősége?
2. Milyen változások képzelhetők el a molekulán belül a molekulák gerjesztésekor?
3. Mi a különbség az IR és az FTIR technika között?
4. A 3.23. ábrán egy C_4H_9N összegképletű ismeretlen vegyület IR spektrumát láthatjuk. A jellegzetes elnyelési sávok alapján a táblázat segítségével próbáljuk megfejteni a molekula szerkezetét!



3.23. ábra. Ismeretlen minta IR spektruma